

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/089540 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/74,  
35/02, 35/08, 35/10, 37/02, C10G 2/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005013

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 7 日 (07.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-103176 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番

3 号 Tokyo (JP). 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒2128554 神奈川県川崎市幸区大宮町 1 3 1 0 番 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

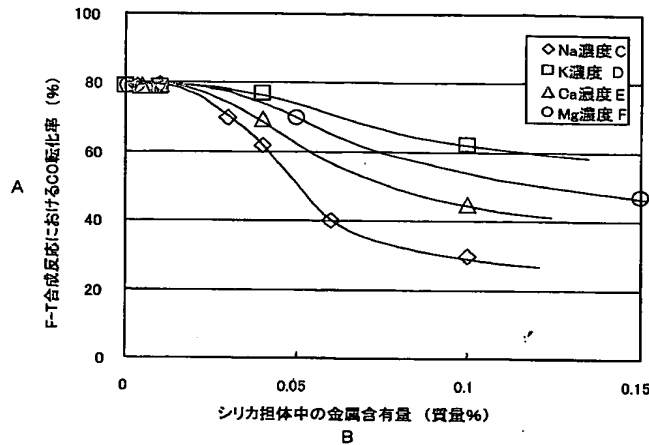
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 健一郎 (FUJIMOTO, Kenichiro) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 鈴木 公仁 (SUZUKI, Kimihito) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町 2 - 6 - 3 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 孫 守理 (SUN, Shouli) [JP/CN]; 〒1008071 東京都千代田区大手町 2 - 6 - 3 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 國分孝悦 (KOKUBUN, Takayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 1 7 番 8 号 池袋 T G ホームビル 5 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR PRODUCING HYDROCARBON FROM SYNTHESIS GAS AND METHOD FOR PRODUCING CATALYST

(54) 発明の名称: 合成ガスから炭化水素を製造する触媒及び触媒の製造方法



A...CO CONVERSION RATE IN F-T SYNTHESIS REACTION  
 B...METAL CONTENT IN SILICA CARRIER (MASS%)  
 C...Na CONCENTRATION  
 D...K CONCENTRATION  
 E...Ca CONCENTRATION  
 F...Mg CONCENTRATION

(57) Abstract: A catalyst for producing a hydrocarbon from a synthesis gas is characterized in that the catalyst is composed of a catalyst carrier supporting a metal compound and the impurity content of the catalyst is from 0.01 mass% to 0.15 mass%. A method for producing such a catalyst and a method for producing a hydrocarbon using such a catalyst are also disclosed.

(57) 要約: 触媒担体上に金属系化合物を担持してなる触媒であって、該触媒の不純物含有量が 0.01 質量% ~ 0.15 質量%であることを特徴とする合成ガスから炭化水素を製造する触媒、触媒の製造方法及び該触媒を用いた炭化水素の製造方法。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 合成ガスから炭化水素を製造する触媒及び触媒の製造方法

技術分野

本発明は、一酸化炭素の水素化及び一酸化炭素からの炭化水素の製造に好適な合成ガスから炭化水素を製造するための触媒、触媒の製造方法及び該触媒を用いた炭化水素の製造方法に関する。

背景技術

近年、地球温暖化等の環境問題が顕在化し、他の炭化水素燃料、石炭等と比較してH/Cが高く、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素排出量を抑えることができ、埋蔵量も豊富な天然ガスの重要性が見直されてきており、今後ますますその需要は増加するものと予想されている。そのような状況の中、東南アジア・オセアニア地域等には、パイプライン・LNGプラント等のインフラが未整備の遠隔地で発見されたものの、その可採埋蔵量が巨額の投資を必要とするインフラ建設には見合わず、未開発のまま残されている数多くの中小規模ガス田が存在し、その開発促進が望まれている。その有効な開発手段の一つとして、天然ガスを合成ガスに変換した後、合成ガスからF-T合成反応を用いて輸送性・ハンドリング性の優れた灯・軽油等の液体炭化水素燃料に転換する技術の開発が各所で精力的に行われている。

このF-T合成反応は、触媒を用いて合成ガスを炭化水素に転換する発熱反応であるが、プラントの安定操作のためには反応熱を効果的に除去することが極めて重要である。現在までに実績のある反応形式には、気相合成プロセス（固定床、噴流床、流動床）と、液相合成プロセス（スラリー床）があり、それぞれ特徴を有しているが、近年、熱除去効率が高く、生成した高沸点炭化水素の触媒上への蓄積やそれに伴う反応管閉塞が起らないスラリー床液相合成プロセスが注目を集め、精力的に開発が進められているところである。

一般的に触媒の活性は、高ければ高いほど好ましいことは言うまでもないが、特にスラリー床では、良好なスラリー状態を保持するためにはスラリー濃度を一定の値以下にする必要があるという制限が存在するため、触媒の高活性化は、プロセス設計の自由度

を拡大する上で、非常に重要な要素となる。現在までに報告されている各種F-T合成用触媒の活性は、炭素数が5以上の液状炭化水素の生産性で高々1 (kg-炭化水素/kg-触媒・時間)程度であり、前記観点からは必ずしも十分とは言えない(非特許文献1参照)。

触媒の活性を向上させる方法の一つとして、担体として用いるシリカ中のナトリウム含有量を低下させることが有効であるとの報告があるが(非特許文献2参照)、ナトリウム含有量が0.01質量%を下回るものと、0.3質量%程度のものを比較したのみであり、ナトリウム含有量をどの程度低下させることで効果が発現するかという具体的な記述は一切無い。

また、一般的にF-T合成反応触媒の粒子径は、熱や物質の拡散が律速となる可能性を低くするという観点からは、小さいほど好ましい。しかし、スラリー床によるF-T合成反応では、生成する炭化水素の内、高沸点炭化水素は反応容器内に蓄積されるため、触媒と生成物との固液分離操作が必ず必要になることから、触媒の粒子径が小さすぎる場合、分離操作の効率が大きく低下するという問題が発生する。よって、スラリー床用の触媒には最適な粒子径範囲が存在することになり、一般的に20~250  $\mu\text{m}$ 程度、平均粒径として40~150  $\mu\text{m}$ 程度が好ましいとされているが、以下に示すように、反応中に触媒が破壊、粉化を起こして、粒子径が小さくなることがあり、注意が必要である。

即ち、スラリー床でのF-T合成反応では相当高い原料ガス空塔速度(0.1 m/秒以上)で運転されることが多く、触媒粒子は反応中に激しく衝突するため、物理的な強度や耐摩耗性(耐粉化性)が不足すると、反応中に触媒粒径が低下して、上記分離操作に不都合をきたすことがある。更に、F-T合成反応では多量の水を副生するが、耐水性が低く、水により強度低下や破壊、粉化を起こし易い触媒を用いる場合は、反応中に触媒粒径が細かくなることがあり、上記と同様に分離操作に不都合をきたすことになる。

上述したように、現状の触媒活性は未だ十分ではなく、プラントの設計自由度を拡大する観点からも、更なる高活性触媒の開発が急務であった。

また、一般的に、スラリー床用の触媒は、上記したような最適粒径となるように粉碎して粒度調整をして実用に供することが多い。ところが、このような破砕状の触媒には

予亀裂が入っていたり、鋭角な突起が生じていたりすることが多く、機械的強度や耐摩耗性に劣るため、スラリー床F-T合成反応に用いた場合には、触媒が破壊して微粉が発生することになり、生成する高沸点炭化水素と触媒との分離が著しく困難になるという欠点を有していた。また、多孔質シリカをF-T合成反応用の触媒担体として用いると、比較的活性が高い触媒が得られることが広く知られているが、破碎による粒度調整を行った場合には、上述したような理由により強度が低下することはもちろん、シリカは耐水性が低く、水の存在により破壊、粉化することが多いため、特にスラリー床で問題となることが多かった。

(非特許文献1) R. Oukaci, et al., Applied Catalysis A: General, 186 (1999) p. 129-144

(非特許文献2) J. Chen et al., Cuihua Xuebao, Vol. 21 (2000) p. 169-171

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記問題を解決して、触媒の強度や耐摩耗性を損なうことなく、高活性を発現するF-T合成用触媒と触媒の製造方法及び該触媒を用いた炭化水素の製造方法を提供することにある。

本発明は、高強度かつ高活性を有するF-T合成用触媒と触媒の製造方法及び該触媒を用いた炭化水素の製造方法に関する。更に詳しくは、以下に記す通りである。

(1) 触媒担体上に金属系化合物を担持してなる触媒であって、該触媒の不純物含有量が0.01質量%~0.15質量%であることを特徴とする合成ガスから炭化水素を製造する触媒。

(2) 前記触媒担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.01質量%~0.1質量%であることを特徴とする(1)に記載の触媒。

(3) 前記触媒担体が、細孔径が8~50nm、表面積が80~550m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.5~2.0mL/gを同時に満足することを特徴とする(1)又は(2)に記載の触媒。

(4) 水中に分散させた触媒に室温で超音波を4時間照射した際に、前記触媒の破壊あるいは粉化する率が10%以下の触媒担体を用いることを特徴とする(1)~(3)の何れかに記載の触媒。

(5) 前記触媒担体が球状のシリカであることを特徴とする(1)～(4)の何れかに記載の触媒。

(6) 前記金属系化合物が、鉄、コバルト、ニッケル及びルテニウムからなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする(1)～(5)の何れかに記載の触媒。

(7) 前記金属系化合物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が5質量%以下である金属系化合物前駆体を原料とすることを特徴とする(6)に記載の触媒。

(8) (1)～(7)の何れかに記載の触媒を製造する方法であって、触媒担体の不純物濃度を低下させる前処理をしてから、触媒を担持させることを特徴とする触媒の製造方法。

(9) 前記前処理が、酸又はイオン交換水の少なくとも一方を用いた洗浄であることを特徴とする(8)に記載の触媒の製造方法。

(10) 前記触媒担体を製造する工程で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.06質量%以下である洗浄水を用いて得られる触媒担体を用いて触媒を調製することを特徴とする(8)又は(9)に記載の触媒の製造方法。

(11) 前記触媒担体が、噴霧法により球状に整形されたものであることを特徴とする(8)～(10)の何れかに記載の触媒の製造方法。

(12) 前記触媒担体がシリカであることを特徴とする(8)～(11)の何れかに記載の触媒の製造方法。

(13) (1)～(7)の何れかに記載の触媒を用いて合成ガスから炭化水素を製造することを特徴とする炭化水素の製造方法。

本発明によれば、触媒の強度や耐摩耗性を損なうことなく、極めて高活性なF-T合成用触媒が製造でき、該触媒により高い炭化水素生産性を有するF-T合成反応を行えることが明らかである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、シリカ担体中の金属含有量とCO転化率との関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について更に詳述する。

本発明者らは、触媒中に含有される不純物に着目し、これら不純物濃度を低減することで触媒の大幅な高活性化が可能であること、また、特定の担体を用いることで活性を損なわずに耐摩耗性の高い高強度の触媒を製造可能であることを見出し、本発明に至った。

本発明による触媒は、F-T合成反応に活性を有する金属を含むものであれば特に限定するものではないが、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム等を含有する触媒であればよく、また、担体としてはシリカ、アルミナ、チタニア等の多孔質酸化物等から適宜選定し、使用するのが好適である。触媒の調製方法は、通常の含浸法、インシピエントウェットネス(Incipient Wetness)法、沈殿法、イオン交換法等によればよい。担持率は、用いる活性金属により異なるため定義することが困難であるが、活性を発現するための最低量以上であり、担持した活性金属の分散度が極端に低下して、活性金属の反応寄与効率が低下する担持量以下であればよい。例えば、コバルトを用いた場合では、5～50質量%であり、好ましくは10～40質量%である。この範囲を下回ると活性を十分発現することができず、また、この範囲を上回ると分散度が低下して、担持したコバルトの利用効率が低下して不経済となるため、好ましくない。

活性金属前駆体の担持後、必要に応じて焼成、還元処理を行い、F-T合成触媒を得ることができる。

本発明者らが鋭意検討した結果、活性金属、担体構成元素以外の触媒中の不純物を低減し、ある範囲内に制御することが、活性向上に対して極めて効果的であることをまず見出した。例えば、シリカを担体として用いる場合を例にとると、通常シリカ中には、Na等のアルカリ金属、Ca、Mg等のアルカリ土類金属や、Fe、Al等が不純物として含まれることが多い。これら不純物の影響を、活性金属にコバルトを用いて詳細に検討したところ、アルカリ金属やアルカリ土類金属が多量に存在すると、F-T合成反応における活性が大きく低下することが判明した。中でも、ナトリウムの存在の影響が最も強いことも併せて判明した。

良好な触媒活性を発現させるためには、触媒中の不純物量は0.15質量%以下に抑える必要がある。この量を上回ると活性が大きく低下するため、著しく不利となる。しかし、不純物量を必要以上に低減することは不経済となるため、触媒中の不純物量は0

・ 0.1質量%以上とすることが好ましい。担持率や前駆体の種類にもよるため限定することが困難ではあるが、触媒中の不純物量を低減するためには、活性金属の前駆体中の不純物量、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量を5質量%以下に抑えることが効果的である。

また、本発明者らが鋭意検討した結果、触媒中の不純物の中で触媒の活性に最も悪い影響を及ぼす元素は、アルカリ金属とアルカリ土類金属であることが判明した。そこで、それら金属のシリカ担体中の濃度と、触媒の活性の指標となるF-T合成反応に用いた際のCO転化率の関係を調べたところ、図1に示す結果が得られた。この図から明らかなように、これら金属の含有量が0.01質量%を下回る範囲内ではアルカリ金属とアルカリ土類金属の影響はほとんど見られないものの、0.01質量%を上回ると活性は徐々に低下する。以上の検討結果より、担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量は0.1質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.07質量%以下、更に好ましくは0.04質量%以下である。担体中の不純物の含有量が0.15質量%を上回ると、触媒の活性が大きく低下する。ここでも上記と同様に、担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量を必要以上に低減することは不経済となるため、触媒中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属は触媒活性に悪影響を与えない範囲で含有していても構わない。上記したように、担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量を0.01質量%程度まで低下させれば、十分な効果が得られることから、担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量は0.01質量%以上とすることが、コスト面から好ましい。

製造工程で不純物が入らないような工夫が可能な担体であれば、製造中に不純物が混入しないような施策を施すことが好ましい。

例えば、シリカ担体を製造する際には、通常多量の洗浄水を用いるが、工業用水等の不純物を含んだ洗浄水を用いると、担体中に多量の不純物が残留することになり、触媒の活性が大幅に低下して好ましくない。しかし、この洗浄水として不純物の含有率が低い、あるいは全く含まないものを用いることで、不純物含有量の少ない良好なシリカ担体を得ることが可能となる。この場合、洗浄水中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量は0.06質量%以下とすることが好ましく、これを上回ると、シリカ担体中の不純物含有量が多くなり、調製後の触媒の活性が大きく低下するため好ましくない。



理想的にはイオン交換水の使用が好ましく、イオン交換水を得るためには、イオン交換樹脂などを用いて製造しても良いが、例えばシリカを担体として採用する場合には、シリカの製造ラインにて規格外品として発生するシリカゲルを用いてイオン交換を行い、製造することも可能である。原理的に、洗浄水中の不純物をシリカが補足するのは、シリカ表面のシラノール中水素と不純物イオンとがイオン交換することによる。よって、少々不純物を含んだ洗浄水であっても、洗浄水のpHを低めに調整することで、不純物の補足はある程度防ぐことが可能となる。また、イオン交換量（不純物混入量）は用いる洗浄水の量に比例するため、洗浄水量を低減すること、換言すれば水洗終了までの水の使用効率を上げることで、シリカ中の不純物量の低減が可能となる。

触媒担体の物理的、化学的特性を大きく変化させずに前処理を施すことで、担体中の不純物を低下させることができる場合には、これらの前処理が触媒の活性向上に極めて有効である。これらの前処理は、水による洗浄、酸による洗浄、アルカリによる洗浄等を適宜用いればよく、例えば、シリカ担体の洗浄には、硝酸水溶液、塩酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液にて洗浄することや、イオン交換水にて洗浄することが効果的である。これらの酸による洗浄処理の後に、酸の一部が担体中に残留することが障害となる場合には、イオン交換水等の清浄な水で更に洗浄するのが効果的である。

また、シリカの製造においては、粒子強度の向上、表面シラノール基の活性の向上などを目的とした焼成処理が良く行われる。しかしながら不純物が比較的多い状態で、焼成を行うと、シリカ担体を洗浄して不純物濃度を低下させる際に、シリカ骨格内に不純物元素が取り込まれて、不純物含有量を低減させることが困難となる。よって、シリカ担体を洗浄して不純物濃度を低下させたい場合には、未焼成シリカゲルを用いることが好ましい。

以上述べたような触媒及び担体を用いることにより、F-T合成反応における活性が非常に高い触媒を得ることが可能となる。特に、コバルトを活性金属、シリカを担体として用いた際にはその効果が顕著である。

金属の分散度を高く保ち、担持した活性金属の反応に寄与する効率を向上させるためには、高比表面積の担体を使用することが好ましい。しかし、比表面積を大きくするためには、気孔径を小さくする、細孔容積を大きくする必要があるものの、この二つの要因を増大させると、耐摩耗性や強度が低下することになり、好ましくない。本発明者ら

は、鋭意検討した結果、担体の物理性状として、細孔径が $8 \sim 50 \text{ nm}$ 、比表面積が $80 \sim 550 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.5 \sim 2.0 \text{ mL/g}$ を同時に満足するものが、本発明の目的とする触媒用の担体として、極めて好適であることを見出した。細孔径が $8 \sim 30 \text{ nm}$ 、比表面積が $150 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.6 \sim 1.5 \text{ mL/g}$ を同時に満足するものであればより好ましく、細孔径が $8 \sim 20 \text{ nm}$ 、比表面積が $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.8 \sim 1.2 \text{ mL/g}$ を同時に満足するものであれば更に好ましい。

F-T合成反応に十分な活性を発現する触媒を得るためには、比表面積は $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要である。この比表面積を下回ると、担持した金属の分散度が低下してしまい、活性金属の反応への寄与効率が低下するため好ましくない。また、 $550 \text{ m}^2/\text{g}$ 超とすると、細孔容積と細孔径が上記範囲を同時に満足することが困難となり好ましくない。

細孔径を小さくするほど比表面積を大きくすることが可能となるが、 $8 \text{ nm}$ を下回ると、細孔内のガス拡散速度が水素と一酸化炭素では異なり、細孔の奥へ行くほど水素分圧が高くなるという結果を招き、F-T合成反応では副生成物といえるメタンなどの軽質炭化水素が、多量に生成することになるため、好ましくない。加えて、生成した炭化水素の細孔内拡散速度も低下し、結果として、見かけの反応速度を低下させることとなり、好ましくない。また、細孔径が $50 \text{ nm}$ を超えると、比表面積を増大させることが困難となり、活性金属の分散度が低下してしまうため、好ましくない。

細孔容積は $0.5 \sim 2.0 \text{ mL/g}$ の範囲内にあるものが好ましい。 $0.5 \text{ mL/g}$ を下回るものでは、細孔径と比表面積が上記範囲を同時に満足することが困難となり好ましくなく、また、 $2.0 \text{ mL/g}$ を上回る値とすると、極端に強度が低下してしまうため、好ましくない。

前述したように、スラリー床反応用のF-T合成触媒には、耐摩耗性、強度が要求される。また、F-T合成反応では、多量の水が副生するために、水の存在下で破壊、粉化するような触媒又は担体を用いると、前述したような不都合が生じることになるために注意を要する。よって、予亀裂が入っている可能性が高く、鋭角な角が折損、剥離し易い破碎状の担体ではなく、球状の担体を用いた触媒が好ましい。球状の担体を製造する際には、造粒法や噴霧法を用いればよいが、特に、 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度の粒径の球

状シリカ担体を製造する際には、噴霧法が適しており、耐摩耗性、強度、耐水性に優れた球状シリカ担体が得られる。

このようなシリカ担体の製造法を以下に例示する。珪酸アルカリ水溶液と酸水溶液とを混合し、pHが2～10.5となる条件で生成させたシリカゾルを、気体媒体中又は前記ゾルと不溶性の有機溶媒中へ噴霧してゲル化させ、次いで、酸処理、水洗、乾燥する。ここで、珪酸アルカリとしては珪酸ソーダ水溶液が好適で、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ のモル比は1 : 1～1 : 5、シリカの濃度は5～30質量%が好ましい。用いる酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、有機酸等が使用できるが、製造する際の容器への腐食を防ぎ、有機物が残留しないという観点からは、硫酸が好ましい。酸の濃度は1～10 mol/Lが好ましく、この範囲を下回るとゲル化の進行が著しく遅くなり、また、この範囲を上回るとゲル化速度が速すぎてその制御が困難となり、所望の物性値を得ることが難しくなるため、好ましくない。また、有機溶媒中へ噴霧する方法を採用する場合には、有機溶媒として、クロシン、パラフィン、キシレン、トルエン等を用いることができる。

以上のような製法で得られる球状の担体は、触媒同士の衝突や水による破壊、粉化により劣化することが少ない。破壊、粉化を定量化する手法は種々あるが、本発明者らは、水中に触媒を分散させて、室温から400℃までの任意の温度で、超音波を照射する耐摩耗性試験を実施して評価した。超音波発生器には、周波数47 kHz、出力125 Wのものをを用い（BRANSON社製、BRANSONIC 2210 J）、20 μm未満の粒子を含まない触媒1 gを純水3 mL中に分散させて、超音波を室温で4時間照射し、照射後の試料全量に対して20 μm未満の粒子の占める質量割合を、破壊あるいは粉化する率と定義した。この方法による評価で、破壊あるいは粉化する率が10質量%以下であれば、スラリー床にて実使用しても、触媒と生成高沸点炭化水素との分離において何ら問題が発生しないことを確認した。この率が10%を上回る触媒では、分離効率が大きく低下してしまうため、好ましくない。

以上のような構成あるいは製造法を用いれば、強度や耐摩耗性を損なうことなく、高活性を発現するF-T合成用触媒の提供が可能となる。

また、本発明によるF-T合成用触媒を用いることにより、高効率かつ低コストでF-T合成反応を行い、製品を製造することが可能となる。即ち、本発明に得られる触媒を用いてF-T合成反応を行うと、主製品である炭素数が5以上の液体生成物の選択率

が高く、また、触媒単位質量当たりの液体生成物の製造速度（炭化水素生産性）も極めて大きい。更に、使用中の触媒粉化の程度や活性の低下も非常に小さいために触媒寿命が長いという特徴を有する。これらの特徴により、効率の高い低コストでのF-T合成反応の実行が可能となる。

#### －実施例－

以下、実施例に基づいて本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

内容積300mLのオートクレーブを用い、2gのCo/SiO<sub>2</sub>触媒（シリカ担体は、富士シリシア化学（株）製で、平均粒径100μmの球形、Co担持率は16～30質量%）と50mLのn-C<sub>16</sub>（n-ヘキサデカン）を仕込んだ後、230℃、2.0MPa-Gの条件下、攪拌子を800rpmで回転させながら、合成ガス（H<sub>2</sub>/CO=2）を、特に規定しない場合は、W（触媒質量）/F（合成ガス流速）=5（g・h/mol）で流通させて、F-T合成反応を行った。以下の実施例及び比較例に記載したCO転化率、CH<sub>4</sub>選択率及びCO<sub>2</sub>選択率は、次に示す式により算出した。

$$\text{CO転化率 (\%)} = \frac{(\text{供給CO量(mol)}) - (\text{反応器出口ガス中CO量(mol)})}{\text{供給CO量(mol)}} \times 100$$

$$\text{CH}_4\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成したCH}_4\text{量(mol)}}{\text{反応したCO量(mol)}} \times 100$$

$$\text{CO}_2\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成したCO}_2\text{量(mol)}}{\text{反応したCO量(mol)}} \times 100$$

以下、実施例及び比較例の結果の検討を行いながら、本発明の効果について説明する。

#### （実施例1）

表1のAに示すような物性を有するシリカ担体にCoを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率75.9%、CH<sub>4</sub>選択率5.3%、CO<sub>2</sub>選択率1.4%であった。

#### （実施例2）

表1のBに示すような物性を有するシリカ担体にCoを20質量%担持して、F-T

合成反応を行ったところ、CO転化率75.8%、CH<sub>4</sub>選択率4.6%、CO<sub>2</sub>選択率1.0%であった。

(実施例3)

表1のGに示すような物性を有するシリカ担体を、塩酸水溶液及びイオン交換水にて洗浄して、表1のCに示すようなシリカ担体を得た。この担体にCoを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率74.1%、CH<sub>4</sub>選択率4.8%、CO<sub>2</sub>選択率1.0%であった。また、反応に供する前の触媒に、前述の室温で超音波を照射する耐磨耗性試験をして、破壊あるいは粉化する率を測定したところ、20μm以下の粒子の占める質量割合は0.00%であった。さらに、反応を1000時間行った後の触媒を回収して粒度分布を測定したところ、20μm以下の粒子の占める質量割合は0.00%であった。

(実施例4)

表1のDに示すような細孔径が30nmであるシリカ担体にCoを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率46.4%、CH<sub>4</sub>選択率7.8%、CO<sub>2</sub>選択率1.0%であった。

(実施例5)

Coの担持率を30質量%とし、W/Fを1.5(g·h/mol)とする以外は実施例3と同様に反応を行ったところ、CO転化率74.7%、CH<sub>4</sub>選択率3.7%、CO<sub>2</sub>選択率0.6%であり、炭素数5以上の炭化水素生産性は2.1(kg-炭化水素/kg-触媒・時間)であった。

(実施例6)

表1のEに示すようなシリカ担体にCoを30質量%担持し、W/Fを1.5としてF-T合成反応を行ったところ、CO転化率71.7%、CH<sub>4</sub>選択率4.4%、CO<sub>2</sub>選択率0.7%であり、炭素数5以上の炭化水素生産性は1.9(kg-炭化水素/kg-触媒・時間)であった。

(実施例7)

表1のFに示すようなシリカ担体にCoを16質量%担持し、W/Fを2としてF-T合成反応を行ったところ、CO転化率74.8%、CH<sub>4</sub>選択率4.9%、CO<sub>2</sub>選択率1.1%であり、炭素数5以上の炭化水素生産性は1.4(kg-炭化水素/kg-

触媒・時間)であった。

(比較例1)

表1のGに示すような不純物を多量に含むシリカ担体にCOを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率24.0%、CH<sub>4</sub>選択率8.3%、CO<sub>2</sub>選択率0.84%であった。

#### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、触媒の強度や耐摩耗性を損なうことなく、極めて高活性なF-T合成用触媒が製造でき、該触媒により高い炭化水素生産性を有するF-T合成反応を行うことができる。

表 1

記号	A	B	C	D	E	F	G
細孔径(nm)	10	10	10	30	10	8	10
表面積(m <sup>2</sup> /g)	250	235	330	110	346	430	341
細孔容積(ml/g)	0.81	0.81	1.13	1.00	1.16	0.82	1.20
担体中 Na 濃度(wt ppm)	120	105	110	180	176	316	1480
担体中 Ca 濃度(wt ppm)	75	32	51	110	111	187	41
担体中 Mg 濃度(wt ppm)	13	8	10	15	16	27	22
担体中 Fe 濃度(wt ppm)	25	20	13	20	29	33	15
担体中 Al 濃度(wt ppm)	94	62	42	34	92	103	50

## 請求の範囲

1. 触媒担体上に金属系化合物を担持してなる触媒であって、該触媒の不純物含有量が0.01質量%～0.15質量%であることを特徴とする合成ガスから炭化水素を製造する触媒。
2. 前記触媒担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.01質量%～0.1質量%であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。
3. 前記触媒担体が、細孔径が8～50nm、表面積が80～550m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.5～2.0mL/gを同時に満足することを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒。
4. 水中に分散させた触媒に室温で超音波を4時間照射した際に、前記触媒の破壊あるいは粉化する率が10%以下の触媒担体を用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の触媒。
5. 前記触媒担体が球状のシリカであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の触媒。
6. 前記金属系化合物が、鉄、コバルト、ニッケル及びルテニウムからなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の触媒。
7. 前記金属系化合物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が5質量%以下である金属系化合物前駆体を原料とすることを特徴とする請求項6に記載の触媒。
8. 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の触媒を製造する方法であって、触媒担体の不純物濃度を低下させる前処理をしてから、触媒を担持させることを特徴とする触媒



の製造方法。

9. 前記前処理が、酸又はイオン交換水の少なくとも一方を用いた洗浄であることを特徴とする請求項8に記載の触媒の製造方法。

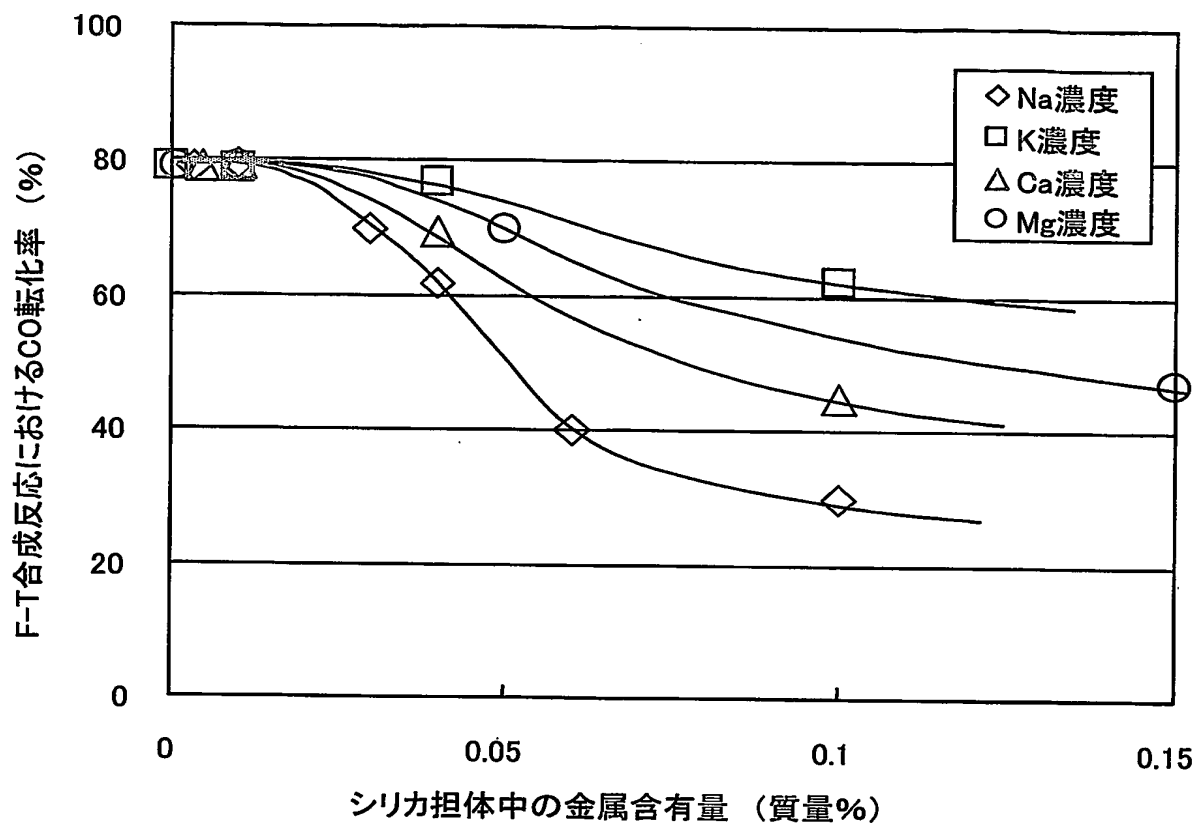
10. 前記触媒担体を製造する工程で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.06質量%以下である洗浄水を用いて得られる触媒担体を用いて触媒を調製することを特徴とする請求項8又は9に記載の触媒の製造方法。

11. 前記触媒担体が、噴霧法により球状に整形されたものであることを特徴とする請求項8乃至10のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

12. 前記触媒担体がシリカであることを特徴とする請求項8乃至11のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

13. 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の触媒を用いて合成ガスから炭化水素を製造することを特徴とする炭化水素の製造方法。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005013

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/74, 35/02, 35/08, 35/10, 37/02, C10G2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C10G1/00-75/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3204507 B2 (Shell International Research Maatschappij B.V.), 29 June, 2001 (29.06.01), Claims; Column 5, lines 42 to 50; column 6, lines 23 to 30; examples; table 1 & EP 428223 A1 & DE 69010456 C & CA 2029960 A	1-13
X A	JP 3313389 B2 (Shell International Research Maatschappij B.V.), 31 May, 2002 (31.05.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0003], [0016]; examples & EP 500176 A1 & DE 69219499 C & CA 2061359 A	1, 2, 5-13 3, 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 July, 2004 (09.07.04)

Date of mailing of the international search report

03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/005013

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J23/74, 35/02, 35/08, 35/10, 37/02 C10G2/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00 - 38/74, C10G1/00 - 75/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3204507 B2 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ペー・ウイ) 2001.06.29 特許請求の範囲, 5欄42行~50行, 6欄23行~30行, 実施例, 第1表 &EP 428223 A1 &DE 69010456 C &CA 2029960 A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.07.2004

国際調査報告の発送日

03.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 後 藤 政 博

4G 8926

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3313389 B2 (シエル・インターナショナル・リ サーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ)	1, 2, 5
A	2002.05.31 特許請求の範囲, 【0001】, 【0003】, 【0016】, 【実施例】 &EP 500176 A1 &DE 69219499 C &CA 2061359 A	-13 3, 4